

0713477-1

На правах рукописи

УРЯДОВ АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**Самодиффузия низкомолекулярных жидкостей
в цеолите NaX и каолините**

01.04.14 - теплофизика и молекулярная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Казань-2000

Работа выполнена на кафедре молекулярной физики
Казанского государственного университета

Научные руководители	доктор физико-математических наук, В.Д. Скирда
	доктор физико-математических наук, профессор А.И. Маклаков
Официальные оппоненты	доктор физико-математических наук, профессор Н.К. Двояшкин
	кандидат физико-математических наук, ст. науч. сотр. М.Г. Храмченков
Ведущая организация	Институт физической химии РАН, г. Москва

Защита состоится "10" февраля 2000 г. года в 14³⁰ часов на заседании диссертационного совета по присуждению ученых степеней по физике Д-053.29.02 при Казанском государственном университете по адресу 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке университета.

Автореферат разослан "10" января 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор



М.В. Еремин

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947718

Актуальность проблемы. Исследования самодиффузии (СД) жидкости в пористых системах позволяют получать данные о структуре пористого пространства, о состоянии и свойствах молекул жидкости внутри пор.

Метод ядерного магнитного резонанса с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП) является одним из наиболее информативных и надежных методов для изучения СД жидкости в гетерогенных системах. позволяет извлекать характеристики порового пространства.

Постоянный научный интерес к исследованию СД жидкости в пористых средах обусловлен возможностью применения пористых материалов в качестве высокоэффективных катализаторов, молекулярных сит и адсорбентов. Скорость гетерогенных каталитических реакций часто лимитирована подвижностью молекул реагентов в поровом пространстве катализатора. Поэтому изучение особенностей СД реагентов в гетерогенных системах весьма актуально. Одними из самых высокоэффективных гетерогенных катализаторов являются каркасные алюмосиликаты - цеолиты. В настоящее время выполнено много работ, посвященных изучению таких гетерогенных систем, однако ряд проблем, связанных прежде всего с определением величины коэффициента самодиффузии (КСД) молекул жидкости в каналах цеолита и с установлением особенностей зависимости КСД от содержания диффундирующей в каналах жидкости, остается до конца нерешенным. Следует также отметить проблему корректного анализа процессов молекулярного обмена (жидкость/жидкость и жидкость/газ) в поровом пространстве цеолитов.

Молекулярный обмен жидкость/газ, происходящий в частично насыщенном диффузантом междоузельном пространстве цеолита, наблюдался также в целом ряде иных пористых сред, в частности в глинистом материале каолините, используемом в качестве связующего материала при промышленном производстве цеолитных адсорбентов. Анализ литературных данных показывает, что до настоящего времени не было предложено аналитического выражения, описывающего и температурную, и концентрационную зависимость КСД жидкости в частично насыщенной диффузантом пористой среде.

Целью работы является экспериментальное исследование методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля особенностей самодиффузии низкомолекулярных жидкостей в цеолите NaX и каолините в широком диапазоне температур, времен диффузии и концентраций диффузанта.

Научная новизна

1. Установлена причина обнаруженной зависимости коэффициента самодиффузии от времени диффузии в системе "NaX-н-декан" в случае полного насыщения всех пор цеолита диффузантом. Она связана с существованием барьера для трансляционной подвижности молекул диффузанта на границе кристаллита цеолита NaX.
2. Из анализа экспериментально регистрируемых зависимостей коэффициентов самодиффузии жидкости в цеолите NaX от времени диффузии

определены значения истинных коэффициентов самодиффузии в каналах цеолита NaX.

3. Установлено, что концентрационная зависимость истинного коэффициента самодиффузии жидкости в трехмерных каналах цеолита NaX качественно совпадает с концентрационной зависимостью коэффициента самодиффузии жидкости, наблюдаемой при режиме сингл-файл диффузии в цеолитах, обладающих одномерными каналами.

4. Предложено выражение, описывающее температурную и концентрационную зависимости коэффициента самодиффузии жидкости в частично насыщенных диффузантом пористых средах.

Практическая значимость

1. Предложенное в работе выражение, описывающее температурную и концентрационную зависимости коэффициента самодиффузии жидкости, позволяет из анализа данных, полученных методом ЯМР с ИГМП, определять теплоты адсорбции введенных в пористые системы жидкостей в случае монослойного заполнения молекулами диффузанта поверхности твердого тела.

2. Полученные времена жизни молекул жидкости в каналах кристаллита и в междолинном пространстве, а также установленные характерные особенности функции распределения времен жизни молекул жидкости в каналах цеолита и зависимости истинных коэффициентов самодиффузии от содержания жидкости в каналах цеолита могут быть полезны при разработке и изготовлении промышленных адсорбентов, молекулярных сит и гетерогенных катализаторов.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Апробация работы. Результаты работы представлялись на: III-VI Всероссийских конференциях "Структура и динамика молекулярных систем". (Йошкар-Ола-Казань-Москва, 1996-1999; "Joint 29th AMPERE - 13th ISMAR International Conference on Magnetic Resonance and Related Phenomena" (Berlin, Germany, 1998); 2nd International Symposium on Energy, Environment and Economic (Kazan, Tatarstan, Russia, 1998); AMPERE Workshop "NMR on Porous Systems and Systems with Restricted Geometry", Delphi, Greece, 1998), V Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия-99" (Нижнекамск, 1999), ежегодных научных конференциях КГУ и др.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 2 статьи в центральной печати, 9 статей в сборниках статей отечественных и зарубежных конференций, 5 тезисов на всероссийских и зарубежных конференциях.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 123 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, а также научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе проведен обзор публикаций, посвященных исследованию СД жидкостей в пористых системах. Подробно рассмотрены работы, в которых изучены особенности молекулярной подвижности жидкости в цеолитах.

Проведен обзор работ по исследованию СД жидкостей в частично насыщенных диффузантом пористых средах.

Во второй главе описаны методики измерения КСД методом ЯМР с ИГМП. Приведены основные характеристики используемой аппаратуры: ЯМР-диффузометра и ЯМР-релаксометра, изготовленных на кафедре молекулярной физики КГУ. Приводятся также характеристики исследуемых объектов и методики приготовления образцов. Точность измеряемых в экспериментах параметров была не хуже 10%.

В третьей главе обсуждены результаты экспериментального исследования трансляционной подвижности молекул н-декана в цеолите NaX. Исследовался используемый в промышленности в качестве высокоэффективного адсорбента цеолит NaX, сформированный со связующим материалом (в качестве связующего материала использован каолинит). Изучены два типа образцов: исходный (гранулированный) цеолит и цеолит, размоленный на отдельные кристаллиты. Массовая доля (ω) жидкости, введенной в NaX, составляла 0,06 - 0,33. Установлено, что бипористое пространство цеолита заполнялось диффузантом полностью при $\omega = 0,33$.

Цеолит NaX обладает двумя типами пор: внутрикристаллитными с диаметрами $\sim 0,74$ нм [1] (полное заполнение внутрикристаллитного пространства происходило при $\omega = 0,10$) и межкристаллитными с диаметрами $\sim 1-1,5$ мкм. На рис. 1 представлены типичные диффузионные затухания (ДЗ), регистрируемые в системе "NaX-н-декана" в случае, когда СД молекул жидкости происходит только в каналах цеолита ($\omega < 0,10$).

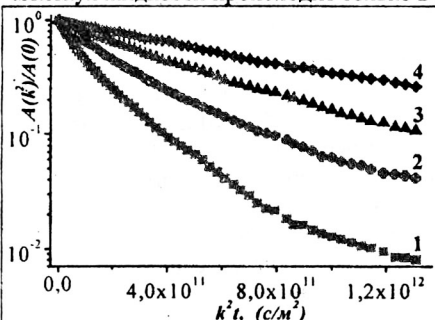


Рис. 1. Диффузионные затухания в системе "NaX-н-декан", полученные для различных времен диффузии: 5 мс (кр. 1), 20 мс (кр. 2), 60 мс (кр. 3) и 200 мс (кр. 4). $\omega = 0,08$. $T=333$ К.

Из рисунка видно, что форма ДЗ в исследованной системе "NaX-н-декан" сложная, неэкспоненциальная. Количественной характеристикой СД жидкости в данном случае являлся КСД (\bar{D}), который определялся как тангенс угла наклона касательной к начальному (при $g \rightarrow 0$) участку кривой $A(k^2)$. Зависимость \bar{D} от t для образцов с $\omega = 0,06$ (размоленный цеолит) и $\omega = 0,08$ (гранулированный цеолит) представлена на рис. 2. Из рисунка видно, что для образцов, содержащих жидкость во внутрикристаллитном пространстве

наблюдается тенденция ослабления зависимости $\bar{D}(t)$ в области больших (200-450 мс) t . Особенно хорошо это видно на примере кривых 2 и 3. Выполненные при более высоких температурах дополнительные исследования подтвердили, что действительно в области больших t характер зависимости $\bar{D}(t)$ меняется. Это обстоятельство дает основание считать, что представленные на рис. 2 данные соответствуют промежуточной области времен диффузии между

коротковременным и длинновременным режимами, характеризующимися независимыми от t КСД D_0 и \bar{D}_∞ , соответственно. В работе [2] на основе скейлингового подхода были получены выражения, позволяющие анализировать поведение $\bar{D}(t)$ в таких случаях. Этот анализ заключается в последовательном применении к экспериментальным данным $\bar{D}(t)$ выражений (1) и (2)

$$D^{\text{eff}}(t) = (\bar{D}(t) - \bar{D}_\infty) \cdot \left(\frac{D_0}{D_0 - \bar{D}_\infty} \right) \quad (1)$$

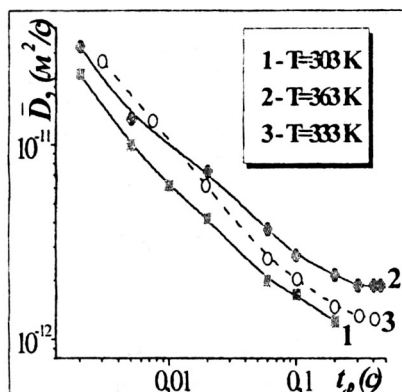


Рис. 2. Зависимость КСД от t в системе "NaX-н-декан". Кр. 1 ($T=303$ K) и 2 ($T=363$ K) получены для гранулированного цеолита с $\omega = 0,08$. Кр. 3 ($T=333$ K) получена для размоленного цеолита с $\omega = 0,06$.

$$D^{\text{eff}}(t) = D^{\text{eff}}(t) \cdot \left(\frac{D_0}{D_0 - D^{\text{eff}}(t)} \right) \quad (2)$$

с целью получения зависимости $D^{\text{eff}}(t) \propto t^{-1}$, непосредственно связанной с наличием ограничений трансляционной подвижности и их пространственным размером L :

$$<L>^2 = 6 D^{\text{eff}} t. \quad (3)$$

Главная сложность применения соотношений (1), (2) в нашем случае заключается в невозможности измерить значение D_0 (или истинный КСД жидкости в каналах цеолита) из-за ограниченного диапазона времен диффузии. D_0 не является КСД свободной жидкости, а зависит от концентрации диффузанта в каналах цеолита [3, 4], т. е. от расстояния между соседними молекулами. Поскольку

непосредственное измерение величины D_0 в нашем случае оказалось невозможно (условия проведения эксперимента не позволяют использовать времена диффузии меньше 2 мс), значение истинного КСД подбиралось исходя из ряда условий, главным из которых являлось выполнение зависимости: $D^{\text{eff}}(t) \propto t^{-1}$ (другие условия приведены ниже). В результате применения соотношений (1) и (2) к кривой 2 (рис. 2) был получен набор точек (∇), представленных на рис. 3 (обсуждение точек ∇ и \circ будет приведено ниже). Значения D_0 и \bar{D}_∞ , использованные для построения, приведены в табл. 1. Видно, что для построенной по этим точкам прямой хорошо выполняется соотношение $D^{\text{eff}}(t) \propto t^{-1}$, что позволяет по формуле (3) определить линейный размер области, внутри которой осуществляется ограниченная СД. Полученное значение величины L составило 0,66 мкм. Эта величина хорошо согласуется с размерами радиусов исследуемых кристаллитов. Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдаемые (рис. 2) зависимости $\bar{D}(t)$ связаны с эффектом

ограничений, обусловленным конечностью размеров кристаллитов цеолита NaX. а не со структурой внутрикристаллитных пор. Причина, вызывающая ограниченную СД н-декана в каналах кристаллита в вышеописанном случае представляется естественной, так как доля молекул н-декана в межкристаллитном пространстве чрезвычайно мала. Поскольку наиболее вероятно, что молекулы диффузанта находятся там в состоянии газа, на границе кристаллита фактически существует барьер жидкость/газ.

Можно предположить, что при заполнении межкристаллитного пространства жидкостью ситуация существенно изменится, так как в этом случае барьер жидкость/газ при переходе молекул н-декана между отдельными кристаллитами будет исключен. С целью исследования особенностей СД жидкости в каналах цеолита в случае, когда диффузانت заполняет все бипористое

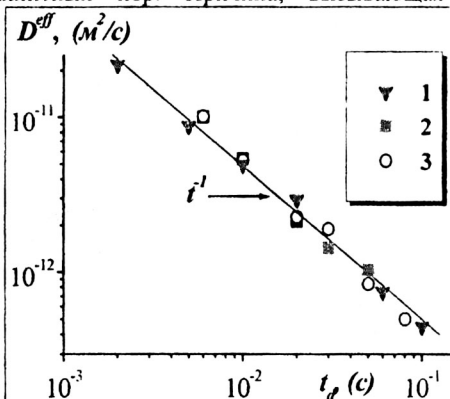


Рис. 3. Зависимость эффективного КСД для образцов с $\omega = 0,08$ (∇), $0,25$ (\blacksquare) (гранулированный цеолит) и $0,28$ (\circ) (размолотый цеолит). Прямая демонстрирует зависимость типа: $D^{\text{eff}}(t) \propto t^{-1}$. Значения параметров D_0 и \bar{D}_∞ приведены в табл. 1.

пространство NaX, были изучены образцы, в которых $\omega > 0,10$. На рис. 4 на примере образца (гранулы) с $\omega = 0,25$ показаны типичные зависимости ДЗ от t , наблюдаемые при $\omega > 0,10$. Как видно из графиков, форма ДЗ неэкспоненциальная, причем она существенно отличается от формы ДЗ, полученной для образца $\omega = 0,08$ (рис. 1). На вставке к рис. 4 показана зависимость формы ДЗ от концентрации диффузанта в NaX. В наиболее общем виде форма ДЗ, представленных на рис. 4, удовлетворительно описывается выражением:

$$A(k^2) = p_a \exp(-k^2 D_a t_d) + p_c \exp(-k^2 D_c t_d) + \int p_b \exp(-k^2 D_b t_d) dD_b \quad (4)$$

где p_a - населенность фазы, обладающей наименьшим КСД D_a . p_c - населенность фазы, обладающей наибольшим КСД D_c . Третье слагаемое в выражении (4) характеризует населенность фазы $(1 - p_a - p_c)$ с промежуточными между D_a и D_c значениями КСД D_b . Установить вид промежуточной компоненты ДЗ однозначно не удастся из-за ограниченной точности эксперимента. Представленные на вставке к рис. 4 ДЗ четко показывают тенденцию к увеличению населенности p_a при уменьшении концентрации н-декана в образцах. Это обстоятельство позволяет, учитывая бипористую структуру цеолитов и преимущественную сорбцию жидкости в малых порах, соотнести компоненты с наблюдаемыми КСД D_a и D_c к молекулам жидкости, находящимися в межкристаллитном и

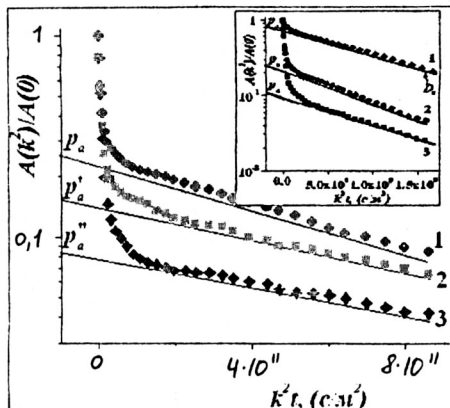


Рис. 4. Диффузионные затухания в системе "NaX-н-декан", полученные для трех t : 15 мс (кр. 1), 40 мс (кр. 2) и 70 мс (кр. 3). $\omega = 0,25$. $T = 303$ К. На вставке показаны ДЗ, полученные для образцов с $\omega = 0,15$ (кр. 1), 0,25 (кр. 2) и 0,33 (кр. 3). $T = 303$ К.

вероятность покинуть соответствующую «фазу» хотя бы один раз, $\psi_{a,c}(\tau)$ - плотность вероятности первого перехода из фазы «а» в фазу «с», или наоборот, в момент времени τ . В дальнейшем $\psi(\tau)$ будем называть функцией распределения времен жизни. Таким образом, анализ зависимостей $P_{a,c}(t)$ дает принципиальную возможность определения вида функции $\psi_{a,c}(\tau)$, что позволяет использовать эту функцию для нахождения среднего времени пребывания молекул диффузанта в «фазе». На рис. 5 представлена зависимость населенности фазы с наименьшим КСД от t . Из графика видно, что зависимость $P_a(t)$ имеет экспоненциальный вид. Следовательно, функция распределения времен жизни или времен пребывания молекул н-декана во внутрикристаллитной фазе $\psi_a(\tau)$ может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией:

$$\psi_a(\tau) \propto \exp(-\tau/\bar{\tau}_a) \quad (6)$$

где $\bar{\tau}_a$ - среднее время жизни молекул н-декана в «фазе» «а», то есть в кристаллите. Для образца с $\omega = 0,25$ оно составило 52 мс. В предположении существования в системе NaX-декан двух обменивающихся между собой фаз справедливо соотношение $\bar{\tau}_c P_a(0) = \bar{\tau}_a P_c(0)$, где $\bar{\tau}_c$ среднее время жизни молекул н-декана в межкристаллитной фазе, $P_c(0)$ и $P_a(0)$ равновесные населенности межкристаллитной и внутрикристаллитной фаз (т. е. относительные доли жидкости, содержащиеся в каналах кристаллита и в межкристаллитном пространстве в момент наступления термодинамического равновесия между этими фазами). Вышеуказанное соотношение позволяет

внутрикристаллитном пространствах, соответственно [5].

Приведенные на рис. 4 кривые наглядно демонстрируют факт зависимости от t населенности P_a - компоненты с наименьшим КСД. Кроме этого мы обнаружили, что КСД D_a и D_c также являются функциями t .

В [6] было предложено соотношение, связывающее населенность «фазы» «а» или «с» с функцией плотности вероятности перехода молекулы из одной фазы в другую:

$$\frac{P_{a,c}(t)}{P_{a,c}(t=0)} = 1 - \int_0^t \psi_{a,c}(\tau) d\tau \quad (5)$$

где $P_{a,c}(t=0)$ - истинная

населенность «фазы» «а» или «с»,

определить среднее время пребывания молекул в фазе «с» по известным значениям равновесной населенности ($p_a(0)$) и среднему времени пребывания молекул в фазе «а». Величина $p_a(0)$ определялась экстраполяцией экспериментально полученной зависимости $p_a(t)$ на нулевое время. Таким образом, среднее время нахождения молекул диффузанта в межкристаллитном пространстве для образца с $\omega = 0,25$ составило 86 мс.

Полученный экспоненциальный вид функции распределения времен жизни для внутрикристаллитной фазы свидетельствует о том, что процесс обмена не лимитируется диффузией молекул к границе раздела фаз. Для проверки этого вывода было оценено среднее время достижения границы молекулами, диффундирующими в сфере радиуса $R \approx L$ [5]:

$$\bar{t} = R^2 / (15D), \quad (7)$$

где D - коэффициент самодиффузии молекул внутри сферы радиуса R , в нашем случае это D_a - КСД н-декана внутри сферической частицы, равный $2 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ (использовался максимальный из экспериментально найденных КСД), R - радиус сферической частицы, равный среднему радиусу кристаллита - 0,5 мкм.

Полученное в результате значение \bar{t} составило 8,3 мс, что меньше среднего времени жизни, полученного экспериментально (52 мс). Главная особенность полученного результата состоит в том, что такая ситуация наблюдается даже при полном насыщении диффузантом бипористого пространства цеолита NaX. Таким образом, экспоненциальный вид зависимости функции (6), а также существенное различие между определенными экспериментально средними временами жизни молекул в этой фазе a и временем достижения границы, вычисленным по (7), позволяют сделать заключение, что на границе раздела фаз (поверхности кристаллита) существует некий барьер, препятствующий свободному выходу молекул н-декана в межкристаллитное пространство. Возможная природа существующего на поверхности кристаллита NaX препятствия, затрудняющего диффузию молекул жидкости из каналов кристаллита, обсуждена ниже.

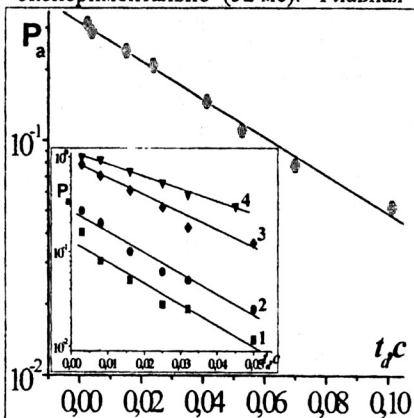


Рис. 5. Зависимость $p_a(t)$, полученная для гранулированного цеолита $\omega = 0,25$. $T = 303 \text{ K}$. На вставке показана зависимость $p_a(t)$ для размолотого цеолита. $\omega = 0,28$ (кр. 1), 0,16 (кр. 2), 0,13 (кр. 3) и 0,9 (кр. 4). $T = 333 \text{ K}$

Анализ этой зависимости $D_a(t)$ (рис. 4), проведенный по методике, предложенной в [2], позволил определить значение истинного КСД молекул н-декана в каналах NaX. Определение значения истинного коэффициента самодиффузии осуществлялось исходя из двух физически обоснованных

соображений: во-первых, функция $D^{\text{eff}}(t)$, полученная в результате применения к экспериментально полученной зависимости $D_a(t)$ соотношений (1) и (2), должна зависеть от времени диффузии как t^{-1} ; во-вторых, получаемый размер области, внутри которой существует ограниченная СД, должен соответствовать радиусу сферической частицы (0,5 - 0,75 мкм).

Из рис. 3 видно, что прямая, построенная по полученному для образца с $\omega = 0,08$ набору точек (∇), и прямые, построенные по наборам точек (\blacksquare и \circ), полученным для образцов с $\omega = 0,25$ и $0,28$, совпадают. Для каждой прямой выполняется условие $D^{\text{eff}}(t) \sim t^{-1}$, что позволяет по (3) определить линейный размер области, где происходит ограниченная СД. Полученный по (3) линейный размер этой области совпал, как и ожидалось, с радиусом кристаллита для всех трех рассматриваемых образцов. Таким образом, можно заключить, что значение истинного КСД (данные приведены в табл. 1) для систем с полным заполнением каналов диффузантом определено правильно.

Таблица 1

Значения величин D_0 и \bar{D}_∞ , определенные для системы "NaX-н-декан"

Массовая доля н-декана	0,06	0,08	0,25	0,28	0,33
$D_0, \text{м}^2/\text{с}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$
$\bar{D}_\infty, \text{м}^2/\text{с}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$1,25 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$

Результаты исследования СД жидкости в каналах NaX для образцов с $\omega > 0,10$ показали, что для образцов, содержащих диффузант не только во внутрикристаллитных порах, но и в межкристаллитном пространстве, наблюдается ограниченная СД для молекул н-декана, диффундирующих внутри каналов цеолита, и причина ограниченной подвижности молекул в этой фазе заключается в структуре поверхности кристаллита.

Поскольку исследуемый цеолит сформирован со связующим материалом, логично предположить, что ограниченная СД н-декана возникает из-за того, что связующий материал каолинит перекрывает часть каналов цеолита. Очевидно, что перекрытие каналов NaX осуществляется на поверхности кристаллитов в местах их соединения друг с другом. Однако, наличие в исследуемых образцах связующего материала не является единственным обстоятельством, приводящим к возникновению на поверхности кристаллита препятствий для диффундирующих молекул. Так, из литературных данных известно, что поверхность цеолита может изменяться в результате процесса дегидратации [1]. Возможно, что в нашем случае именно деструкция поверхности цеолита приводит к созданию препятствий для молекул жидкости, стремящихся покинуть каналы кристаллита или попасть внутрь их.

Особенность СД молекул жидкости в каналах цеолитов обусловлена тем обстоятельством, что размеры диаметров каналов сопоставимы с размерами диаметров диффундирующих в них молекул. В такой ситуации молекулы диффузанта не имеют возможности обойти друг друга. Поэтому одна молекула диффузанта является ограничением для другой. Впервые эффект ограничения трансляционной подвижности, создаваемый молекулами диффузанта друг для

друга, был обнаружен при исследовании СД жидкости в цеолитах, имеющих одномерную сетку каналов и был охарактеризован как режим сингл-файл диффузия [3, 4]. Известно, что исследованный нами цеолит NaX обладает сетью трехмерных каналов [1], но диаметр каналов цеолита не позволяет молекулам диффузанта обходить друг друга. Ранее было показано, что СД молекул *n*-декана в каналах NaX является ограниченной самодиффузией, следовательно величина КСД зависит от *t*. Единственным не зависящим от параметров эксперимента коэффициентом самодиффузии является истинный КСД. Поэтому в качестве величины, количественно характеризующей процесс трансляционной подвижности молекул жидкости в каналах цеолита NaX, был выбран истинный КСД (D_0). Для рассмотрения зависимости КСД от концентрации жидкости в каналах цеолита целесообразно перейти от массовой доли к степени заполнения диффузантом каналов кристаллита (θ). В работах [3, 4] было показано, что для цеолита,



имеющего систему одномерных каналов, зависимость КСД от содержания жидкости в каналах цеолита имеет вид:

$$D \propto (1 - \theta) / \theta, \quad (8)$$

где θ - степень заполнения канала кристаллита молекулами жидкости. Зависимость истинного КСД (D_0) *n*-декана от концентрации жидкости внутри каналов цеолита NaX была построена в координатах D_0 от $((1 - \theta) / \theta)$. В качестве концентрации *n*-декана, при которой $\theta \approx 1$, нами была взята $\omega = 0,01$ (очевидно, что для образцов с $\omega > 0,10$ $\theta = 1$).

На рис. 6 представлена зависимость D_0 от степени заполнения каналов молекулами *n*-декана. Из графика видно, что характер концентрационной зависимости истинных КСД хорошо описывается выражением (8) и, следовательно, совпадает с зависимостью КСД от θ , предсказанной теоретически [3] и экспериментально наблюдаемой [4] для цеолитов, обладающих одномерными каналами. Из вышесказанного можно заключить, что характер трансляционной подвижности молекул диффузанта в трехмерной сетке каналов цеолита в части концентрационной зависимости качественно такой же, как и для цеолитов, обладающих одномерными каналами.

В четвертой главе обсуждены результаты экспериментального исследования методом ЯМР с ИГМП трансляционной подвижности жидкости, введенной в глуховецкий каолинит, сажу ПМ-100 и аэросил. Измерения КСД жидкости проводились в широком интервале температур (243–403 K) и концентраций (степень заполнения пор диффузантом - Θ находилась в интервале 0,075–0,3). Количественной характеристикой СД жидкости являлся средний

коэффициент самодиффузии (\bar{D}), который определялся как тангенс угла наклона касательной к начальному (при $g \rightarrow 0$) участку кривой $A(k^2)$.

На рис. 7 представлена зависимость \bar{D} от $(1/T)$ для системы "каолинит-н-декан". Из рисунка видно, что зависимость $\bar{D}(1/T)$ имеет два различных температурных участка: низко- и высокотемпературный. В низкотемпературной области (до 293 К) значения \bar{D} во всем температурном интервале (рис. 7), не превышает значения КСД объемного н-декана. Формально определенные из анализа зависимости $\bar{D}(1/T)$ данного участка энергии активации (E_1) [7] незначительно превосходят энергии активации объемного н-декана (E_{liq}).

Высокотемпературная область зависимости $\bar{D}(1/T)$ ($T > 293$ К) характеризуется более высокими по сравнению с E_1 и E_{liq} значениями кажущейся энергии активации (E_2). Еще одна особенность высокотемпературного участка температурных зависимостей \bar{D}

состоит в том, что на этом участке значения КСД жидкости, диффундирующей в поровом пространстве твердого тела, при определенных условиях оказывается выше, чем у объемной жидкости. Подчеркнем некоторые особенности температурных зависимостей \bar{D} . Прежде всего следует отметить факт независимости значения температуры (T^*), при которой происходит переход с низко- в высокотемпературный участок СД, от содержания жидкости в порах твердого тела. Также следует отметить увеличение значений E_1 и E_2 с уменьшением концентрации диффузанта [7].

Для количественного описания процесса СД, происходящего в частично насыщенных пористых средах, в предположении существования в поровом пространстве твердого тела двух термодинамически равновесных фаз: жидкость и насыщенный пар, между которыми происходит быстрый молекулярный обмен, было использовано следующее выражение [6]:

$$\bar{D} = p_S D_S + p_L D_L, \quad (9)$$

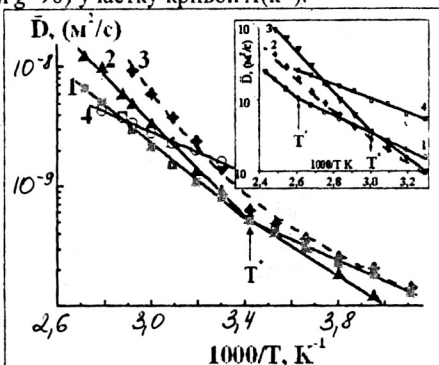


Рис. 7. Температурные зависимости КСД молекул жидкости в системе "каолинит-н-декан" при $\Theta = 0,12$ (кр. 1), 0,20 (кр. 2) и 0,30 (кр. 3). Кр. 4 – температурная зависимость КСД н-декана. На вставке показаны зависимости $\bar{D}(1/T)$ в системах "сажан-пентадекан" при $\Theta = 0,30$ (кр. 1), "аэросил-н-пентадекан" при $\Theta = 0,30$ (кр. 2), 0,075 (кр. 3). Кр. 4 – температурная зависимость КСД объемного н-пентадекана. $t = 7$ мс. Пунктирные линии – зависимость $\bar{D}(1/T)$, рассчитанная по (17).

где D_S , D_L - КСД молекул *n*-декана в парообразном и жидком состоянии, а p_S и p_L - доли молекул пара и жидкости, соответственно. Для системы с двумя обменивающимися между собой фазами справедливы выражения:

$$p_L = \tau_L / (\tau_L + \tau_S) \text{ или } p_S = \tau_S / (\tau_L + \tau_S) \quad (10)$$

где τ_L и τ_S - средние времена пребывания молекул диффузанта в жидкой и парообразной фазах, соответственно. В предположении, что молекула диффузанта проходит путь от одной стенки поры до другой только один раз, для системы "аэросил-*n*-пентадекан" была сделана оценка величины τ_S по уравнению Эйнштейна:

$$\tau_S = h^2 / (2D_S), \quad (11)$$

где h - расстояние, которое проходит молекула *n*-пентадекана, находящаяся в парообразной фазе, до столкновения со слоем адсорбированной жидкости. Значение h равно диаметру пор аэросила ≈ 40 нм, а КСД имеет порядок 10^{-6} м²/с. Таким образом, среднее время пребывания молекул диффузанта в парообразном состоянии составляет величину порядка 10^{-9} с, что намного меньше времени диффузии ($t \geq 1$ мс).

Полагая, что слой жидкости распределен по поверхности твердого тела равномерно, для определения среднего времени пребывания молекул диффузанта в слое адсорбированной на поверхности пор жидкости было использовано следующее соотношение [8]:

$$\tau_L = \tau_0 \exp(Q/RT), \quad (12)$$

а в случае, если на поверхности пор существует несколько слоев жидкости [9]:

$$\tau_L = \tau_1 \exp(H/RT), \quad (13)$$

где Q - теплота адсорбции или теплота, выделяющаяся при переходе молекулы из газообразного состояния в адсорбированное (теплоты адсорбции органических молекул на различных технических адсорбентах находятся в пределах 40-80 кДж/моль [8]). τ_0 - период колебания адсорбированной в монослой молекулы в направлении, перпендикулярном к поверхности твердого тела ($\tau_0 \sim 10^{-14}$ - 10^{-13} с [8]). H - теплота испарения жидкости, выделяющаяся при переходе молекулы диффузанта из насыщенного пара в слой жидкости, расположенный на поверхности твердого тела. τ_1 - период колебания молекулы в направлении, перпендикулярном к поверхности поры. Значения τ_1 лежат в интервале 10^{-12} - 10^{-14} с [9]. Время пребывания молекулы в адсорбированном слое для системы "аэросил-*n*-пентадекан" (τ_L), оцененное по (13) для величин $\tau_0 \sim 10^{-14}$ с [8] и $Q \approx 55$ кДж/моль при $T = 303$ К составило $4.7 \cdot 10^{-5}$ с. Для системы "каолинит-*n*-декан" ($H \approx 40$ кДж/моль, $T = 303$ К, $\tau_1 \sim 10^{-12}$ с) время τ_L составило величину порядка $6.2 \cdot 10^{-4}$ с. Полученные времена пребывания молекул диффузанта в состоянии насыщенного пара (для системы "каолинит-*n*-декан" согласно (12) $\tau_S \sim 5 \cdot 10^{-7}$ с при $h = d_p = 10^{-6}$ м) и в жидкости меньше минимально возможных времен диффузии ($t > 1$ мс). Данный факт означает, что происходящий в рассмотренных системах молекулярный обмен между адсорбированной в порах жидкостью и ее насыщенным паром является быстрым

[7] и, следовательно, для измеряемого в эксперименте КСД справедливо соотношение (9). С учетом этого факта и полученных значений времен пребывания молекул диффузанта в состоянии жидкости и насыщенного пара, путем подстановки (11) и (12) в (10) было получено выражение для p_S :

$$p_S = (h^2 / (2\tau_0 D_S)) \cdot \exp(-Q/RT). \quad (14)$$

Очевидно, что $p_L \approx 1$, поскольку $\tau_L \gg \tau_S$. Предполагая, что для исследуемой системы "твердое тело-жидкость" справедливы следующие условия:

1. молекула жидкости, находящаяся в состоянии насыщенного пара, попав на поверхность твердого тела, поглощается;
2. степень заполнения жидкостью пор твердого тела $\Theta \rightarrow 0$, с учетом уравнения Аррениуса, подстановкой (14) в (10) было получено выражение для \bar{D} :

$$\bar{D} = D_L^0 \exp(-E/RT) + h^2 (2\tau_0)^{-1} \exp(-Q/RT), \quad (15)$$

где D_L^0 - предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса. Можно показать, что степень заполнения пор жидкостью (Θ), диаметр пор (d_p) и h связаны следующим образом:

$$h = d_p (1 - \Theta). \quad (16)$$

Подстановкой этого соотношения в (16) была получена зависимость $\bar{D}(\Theta)$:

$$\bar{D} = D_L^0 \exp(-E/RT) + (1 - \Theta)^2 d_p^2 \cdot (2\tau_0)^{-1} \exp(-Q/RT) \quad (17)$$

Полученное выражение для \bar{D} состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое представляет собой аррениусовскую зависимость \bar{D} от обратной температуры, т.е. описывает СД объемной жидкости с величинами кажущейся энергии активации, близкими к E_{liq} . При температурах, меньших T^* (низкотемпературная область), первое слагаемое уравнения (17) вносит основной вклад в величину \bar{D} (рис. 7). Заметное влияние второго слагаемого в (17) на \bar{D} начинает сказываться при достижении температуры T^* , т.е. в высокотемпературной области СД. Оно содержит информацию об особенностях твердого тела, а также учитывает взаимодействие диффундирующей в порах жидкости с поверхностью твердого тела (Q). Еще одной его особенностью является то обстоятельство, что оно включает в себя множитель $(1 - \Theta)^2$. Таким образом, на высокотемпературном участке СД вид функциональной зависимости $\bar{D}(\Theta)$ соответствует зависимости, предложенной в литературе: $\bar{D} \propto \Theta^\alpha$, где α - некоторая эмпирическая константа, характеризующая свойства системы "твердое тело-жидкость".

Из уравнения (17) было получено выражение для T^* (для данной температуры выполняется условие: $D_L^0 \exp(-E/RT) \approx (1 - \Theta)^2 d_p^2 \cdot (2\tau_0)^{-1} \exp(-Q/RT)$):

$$T^* = [(Q - E)/R] \cdot \ln^{-1}(d_p^2 / (2\tau_0 D_L^0)). \quad (18)$$

Из соотношения (18) видно, что величина T^* определяется разницей между теплотой адсорбции и величиной кажущейся энергии активации. Следовательно, температура T^* должна принимать одинаковое значение для всех концентраций диффузанта одной системы "твердое тело-жидкость". Факт независимости T^* от концентрации диффузанта подтвержден экспериментально для систем "каолинит-н-декан" и "аэросил-н-пентадекан" (рис. 7). Зависимость величины T^* от Q наглядно демонстрируют графики, представленные на вставке к рис. 7. Существенное различие в значениях T^* , полученных для систем "сажа-н-пентадекан" (383 К) и "аэросил-н-пентадекан" (333 К), очевидно связано с тем, что сажа характеризуется повышенными, по сравнению с аэросилом теплотами адсорбции органических веществ (геометрическое строение сажи и аэросила во многом сходное).

Соотношение (18) позволяет определять величину теплоты адсорбции для системы "твердое тело-жидкость" и, следовательно, рассчитывать теоретически температурную зависимость \bar{D} . На вставке к рис. 7 пунктирной линией показана температурная зависимость \bar{D} , рассчитанная для систем "аэросил-н-пентадекан" и "каолинит-н-декан". Как можно видеть из рис. 7, рассчитанная по (17) температурная зависимость КСД (пунктирная линия) достаточно хорошо совпадает с зависимостью $\bar{D}(1/T)$, полученной экспериментально. Данный факт свидетельствует о том, что выражение для \bar{D} жидкости в частично насыщенных диффузантом пористых средах справедливо и может быть использовано для объяснения процессов СД, происходящих в таких системах. Следует отметить, что неплохое совпадение вычисленных по (17) и полученных экспериментально КСД для системы "каолинит-н-декан" (заполнение поверхности пор каолинита не монослойное), вероятно объясняется тем, что жидкость в поровом пространстве каолинита распределена не всегда равномерно, поскольку диаметры пор каолинита лежат в интервале 0,01 – 1 мкм. Таким образом можно предположить, что условия, для которых получено выражение (17), должны частично выполняться для системы "каолинит-н-декан".

Концентрационная зависимость \bar{D} жидкости в частично насыщенных диффузантом пористых средах [7, 10-11] (на примере системы "сажа-н-декана"). представлена на рис. 8. Из рисунка видно, что характерной особенностью полученных зависимостей $\bar{D}(\Theta)$ является существование минимумов, смещающихся в область больших Θ при увеличении T [7]. Для того, чтобы описать представленную на рис. 8 зависимость $\bar{D}(\Theta)$ с помощью выражения (17), необходимо учесть зависимость величин, входящих в (17) (в частности E_1), от концентрации.

В работе [7] высказано предположение, что получаемые в экспериментах величины E_1 являются суперпозицией энергии активации СД объемной жидкости (E_{liq}) и энергии адсорбции ее на поверхности твердой фазы (Q), и этим, по-видимому, объясняется зависимость E_1 от Θ .

Очевидно, что для исследуемых систем значение E_1 должно удовлетворять следующим физически обоснованным условиям:

1. при полном насыщении порового пространства диффузантом ($\Theta = 1$) величина $E_l \rightarrow E_{liq}$,
2. при ничтожно малом содержании диффузанта в порах ($\Theta \rightarrow 0$) $E_l \rightarrow Q$.



Рис. 8. Концентрационная зависимость КСД для системы "сажа-н-декан" при $T = 303$ К (кр. 1), $T = 323$ К (кр. 2), $T = 343$ К (кр. 3) и $T = 363$ К (кр. 4). $t = 7$ мс. Пунктирная линия - зависимость $\bar{D}(\Theta)$, рассчитанная по (20) $\beta = 4$.

С учетом высказанного в [7] предположения и приведенных выше условий было получено наиболее простое соотношение для E_l :

$$E_l = E_{liq} + (Q - E_{liq})(1 - \Theta)^\beta, \quad (19)$$

где β - некоторый эмпирический параметр, характеризующий свойства системы "жидкость-пористая среда". Путем подстановки (19) в (17) для КСД было получено следующее выражение:

$$\bar{D} = D_L^0 \exp\left(-\frac{E_{liq} + (Q - E_{liq})(1 - \Theta)^\beta}{RT}\right) + (1 - \Theta)^2 \frac{d_p^2}{2\tau_0} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (20)$$

Для проверки полученного соотношения был проведен расчет концентрационных зависимостей КСД системы "ТМ-100-н-декан". На графиках зависимости КСД (рис. 8 пунктирные линии) хорошо видно существование минимума функции $\bar{D}(\Theta)$ и наблюдается тенденция смещения минимумов в область более низких концентраций диффузанта при понижении температуры [7]. Как можно видеть из рис. 8, существует неплохое совпадение экспериментальных и теоретически рассчитанных значений величин \bar{D} . Следует отметить, что рассчитанные по соотношению (20) концентрационные зависимости КСД жидкости, диффундирующей в частично насыщенном межкристаллитном пространстве цеолита NaX, также удовлетворительно согласуются с зависимостями $D_c(\Theta)$, подученными экспериментально. Данные факты могут свидетельствовать о справедливости выражения (20) и правомерности его применения для объяснения наблюдаемых в экспериментах диффузионных зависимостей КСД жидкости в частично насыщенных диффузантом пористых средах.

ВЫВОДЫ

1. Для системы "NaX-жидкость" экспериментально обнаружена зависимость измеряемого коэффициента самодиффузии внутрикристаллитной жидкости от времени диффузии. Показано, что эта зависимость связана с существованием барьера на поверхности кристаллитов и соответствует промежуточному между коротко- и длинновременным режимами ограниченной самодиффузии, хотя формально соответствует режиму сингл-файл диффузии ($D \propto t^{-0,5}$), ранее предсказанному для цеолитов с одномерными каналами.

2. Установлено, что в случае полного заполнения диффузантом бипористого пространства цеолита NaX самодиффузия молекул жидкости является ограниченной как во внутри-, так и в межкристаллитном пространстве. Дополнительным фактором, определяющим особенности самодиффузии молекул в цеолите NaX, является молекулярный обмен между внутри- и межкристаллитной жидкостями.

Предполагается, что причина наблюдаемой зависимости измеряемого коэффициента самодиффузии молекул жидкости во внутрикристаллитном пространстве цеолита NaX от времени диффузии заключается в структурных особенностях поверхности кристаллита.

Установленный экспоненциальный вид функции распределения времен жизни молекул диффузанта во внутрикристаллитном пространстве цеолита NaX указывает на то, что молекулярный обмен между внутри- и межкристаллитной жидкостями не лимитируется диффузией к границе раздела фаз.

3. Из анализа регистрируемых в эксперименте зависимостей коэффициентов самодиффузии жидкости в цеолите NaX от времени диффузии определены истинные (D_0) коэффициенты самодиффузии жидкости в каналах цеолита.

4. Впервые на примере системы "NaX-н-декан" экспериментально установлено, что концентрационная зависимость D_0 молекул в цеолите, обладающем трехмерной сеткой каналов, качественно совпадает с концентрационной зависимостью коэффициента самодиффузии молекул, предсказываемой для режима сингл-файл диффузии в цеолитах, обладающих одномерными каналами.

Зависимость D_0 молекул н-декана в каналах цеолита NaX от температуры описывается уравнением Аррениуса с величинами кажущейся энергии активации, близкими к величине энергии активации объемного н-декана.

5. Установлено, что особенности концентрационных и температурных зависимостей коэффициентов самодиффузии жидкости, диффундирующей как в частично насыщенном межкристаллитном пространстве цеолита NaX, так и в частично насыщенном поровом пространстве других исследованных систем (каолинит, сажа, аэросил) обуславливаются молекулярным обменом жидкость/газ.

6. В пределе монослойного заполнения молекулами диффузанта поверхности твердого тела получено выражение, включающее в себя концентрационную и температурную зависимости коэффициентов самодиффузии жидкости в пористой среде. Показано, что данное соотношение удовлетворительно описывает экспериментальные результаты, полученные для частично насыщенных диффузантом каолинита, сажи и аэросила, а также для цеолита NaX при условии частичного насыщения междокристаллитного пространства.

7. Анализ регистрируемых в эксперименте температурных зависимостей коэффициентов самодиффузии жидкости в системах "сажа-н-пентадекан" и "аэросил-н-пентадекан", проведенный с использованием предложенного выражения, позволил определить для этих систем теплоту адсорбции жидкости на поверхности твердого тела.

Список публикаций по теме диссертации

1. Урядов А.В., Скирда В.Д. Исследование молекулярной подвижности легких компонент нефти в поровом пространстве цеолита. Известия высших учебных заведений, Проблемы энергетики. 1999, № 9-10, С.74-82.
2. Урядов А.В. Повышенная самодиффузия в системе "предельные углеводороды - каолинит". // "Структура и динамика молекулярных систем", Йошкар-Ола-Казань-Москва, 1996, сб.статей, Ч.2, С.23-26.
3. Uryadov A.V. Self-diffusion of alkanes in soot. // "Structure and Dynamic of molecular systems", Republic Marl El, Russia, 1997, book of selected papers and abstracts, P.108-111. Book of selected papers and abstracts
4. Урядов А.В., Мазунина Е.В., Скирда В.Д. Исследование самодиффузии н-декана в цеолите NaX. // "Структура и динамика молекулярных систем", Йошкар-Ола-Казань-Москва., 1998, сб.статей, Ч. 3, С. 23-27.
5. Урядов А.В., Мазунина Е.В., Скирда В.Д. Исследование молекулярной подвижности декана в каналах цеолита NaX // "Структура и динамика молекулярных систем", Йошкар-Ола-Казань-Москва., 1998, сб.статей, Ч. 3, С. 28-32.
6. Урядов А.В., Мазунина Е.В., Скирда В.Д. ЯМР-изучение подвижности жидкости, адсорбированной цеолитом NaX // Магнитный резонанс в твердых телах. Труды Молодежной научной школы "Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений". 3-6 ноября 1998, Казань. Ч. 1, С. 55-56.
7. A.V. Uryadov, V.D. Skirda. Studying of molecular motion of the liquid into the heterogeneous catalyst-zeolite Proceedings of the 2-nd International symposium on energy, environment and economics, Kazan, Russia, Sep. 7-10, 1998, vol 1, p.323.
8. A.V. Uryadov, V.D. Skirda. NMR studies of n-decane self diffusion in zeolite NaX. Proceedings of the Joint twenty-nine AMPERE-thirteen ISMAR Inter. Conference Magn. Reson. and Related Phen., Berlin, Aug 2-7, 1998, Vol 1, p.393-394

9. A.V. Uryadov, V.D. Skirda. Molecular mobility of n-decane introduced in a zeolite NaX Proceedings of the Joint twenty-nine AMPERE-thirteen ISMAR Inter. Conference Magn Reson and Related Phen, Berlin, Aug 2-7, 1998, Vol. 1, p.367-368
10. A.V. Uryadov, V.D. Skirda. Some feature of self-diffusion of decane in zeolite NaX. 14th European Experimental NMR Conference. Abstract book, Bled, May 10-15, 1998, p.246.
11. A.V. Uryadov, V.D. Skirda. The observation of the completely restricted self-diffusion of the n-decane in the zeolite NaX. AMPERE Workshop "NMR on Porous Systems and Systems with Restricted Geometry", Delphi, Greece, August 23-28, 1998
12. Урядов А.В., Скирда В.Д. Анализ молекулярной подвижности н-декана в цеолите NaX. // VI Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем", Йошкар-Ола-Казань-Москва, 1999, С.120.
13. Мазунина Е.В., Урядов А.В., Скирда В.Д. Изучение самодиффузии н-декана в цеолите NaX. // VI Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем", Йошкар-Ола-Казань-Москва, 1999, С.121.
14. Мазунина Е.В., Урядов А.В., Скирда В.Д. Особенности самодиффузии жидкости в цеолитах на примере системы н-декана/NaX. // VI "Структура и динамика молекулярных систем", Казань, Унипресс, 1999, Т. IV, С. 119-124.
15. Урядов А.В., Скирда В.Д., Мазунина Е.В. Исследование молекулярной подвижности легких компонент нефти в поровом пространстве гетерогенного катализатора. V Международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия-99", Нижнекамск, 1999, Т.1, С.40-41.
16. Урядов А.В., Скирда В.Д. Температурная и концентрационная зависимость коэффициента самодиффузии жидкости в некоторых пористых средах. Проблемы энергетики. Известия высших учебных заведений, 1999, № 11-12. С.102-106.

Список цитируемой литературы

1. Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves. New York.: Wiley, 1974. 781 с
2. Valiullin R.R., Skirda V.D., Stapf S., Kimmich R., Molecular exchange processes in partially filled porous glass as seen with NMR diffusometry, Phys. Rev. E 55, 2664 (1997).
3. Hahn K., Karger J., Kukla V. J. Propagator and mean-square displacement in single-file system, Phys. A: Math. Gen. Vol.28. P. 3061-3070. (1995).
4. Hahn K., Karger J., Kukla V. Single-file diffusion observation, Physical review. Letters. 1995. V. 76. № 15. P. 2762-2765.
5. Karger J., Volkmer P., Diffusion analysis of molecular transport in zeolite adsorbate-adsorbent system, Z. Phys. Chemie. № 261. P 900-920. (1980).
6. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф., Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. - Казань: Изд. Казанского госуниверситета, 1987. - 224 с.

- 2-100
7. Маклаков А.И., Двояшкин Н.К., Хозина Е.В., Скирда В.Д. Температурные зависимости самодиффузии тридекана в пористых средах // Коллоид. журнал. - 1995. - т. 57, № 1.-С. 55-60
 8. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции - М.: Ин. Литература, 1962.- 290 с.
 9. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость.- М.: Мир, 1984.-312с.
 10. Boss B.D., Stejskal E.G. Restricted, anisotropic diffusion and anisotropic nuclear spin relaxation of protons in hydrated vermiculite crystals // J. Colloid Interface Sci. - 1969. -v. 26.-P. 271- 278
 11. Karger J., Pfeifer H., Riedel F., Winkler H. Self-diffusion measurements of water adsorbed in NaY zeolites by means of NMR pulsed field gradient techniques // J.Colloid Interface Sci. - 1973. - v. 44.- P. 187-188



Подписано к печати 23.12.1999

Формат 60х84/16

Печ. л. 1,0

Тираж 100 Заказ 403

Типография КГЭИ 4200066, Казань ул.Красносельская,51